



(19)

(11) Publication number: **59152929 A**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: **58025425**

(51) Intl. Cl.: **C08J 7/04 B65D 25/34**

(22) Application date: **17.02.83**

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: **31.08.84**

(84) Designated contracting
states:

(71) Applicant: **YOSHINO KOGYOSHO CO LTD**

(72) Inventor: **KUSHIDA HIDEO
IIDA HIROSHI**

(74) Representative:

(54) TREATMENT OF CONTAINER MADE OF THERMOPLASTIC POLYESTER

(57) Abstract:

PURPOSE: To impart excellent gas-barrier property and moisture permeability to a container, by applying a specific coating agent to the outer surface of the titled container, applying the coating layer again to the coated surface, and drying the coating layers, thereby forming a synthetic resin coating layer to the surface of the container.

CONSTITUTION: At least the outer surface of the body wall of a container made of a thermoplastic

polyester (e.g. polyethylene terephthalate) having biaxially oriented body is coated with a coating agent comprising a vinylidene chloride (co)polymer, an aqueous solution of vinyl alcohol (co)polymer, or a mixture of two or more above components, and containing 1.0W20wt%, based on the synthetic resin, of an anionic surface active agent. The coated surface is again coated with two or more above coating agents, and dried to obtain synthetic resin coating layers. The surface hardness of the container can be improved by applying a coating agent containing a component forming a synthetic resin layer having both hardness and transparency and a photo-sensitizer to the container, and irradiating with ultraviolet radiation.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—152929

⑪ Int. Cl.³

C 08 J 7/04

B 65 D 25/34

// B 32 B 27/28

27/30

27/36

27/42

識別記号

C F D

庁内整理番号

7446—4 F

7312—3 E

⑬ 公開 昭和59年(1984)8月31日

発明の数 6

審査請求 未請求

6921—4 F

(全 10 頁)

⑭ 熱可塑性ポリエステル製容器の処理方法

東京都江東区大島 3 丁目 2 番 6

号株式会社吉野工業所内

⑯ 特 願 昭58—25425

⑰ 出 願 人 株式会社吉野工業所

⑱ 出 願 昭58(1983)2月17日

東京都江東区大島 3 丁目 2 番 6

⑲ 発 明 者 串田秀男

号

八千代市八千代台北10—22—19

⑳ 代 理 人 弁理士 市川理吉 外 2 名

㉑ 発 明 者 飯田弘

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性ポリエステル製容器の処理方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 二軸延伸されている容器胴部を有する熱可塑性ポリエステル製容器の胴部壁の少なくとも外側表面に、陰イオン系界面活性剤を合成樹脂に対して 1.0 ～ 2.0 重量% 含有する塩化ビニリデン重合体ラテックス、塩化ビニリデン共重合体ラテックス、ビニルアルコール重合体水溶液、ビニルアルコール共重合体水溶液、あるいはこれらの 2 種以上の混合液からなるコーティング剤を塗布後、または前記ラテックスや水溶液等からなるコーティング剤の 2 種以上を重ねて塗布後、乾燥し、被覆合成樹脂層を形成することを特徴とする熱可塑性ポリエステル製容器の処理方法。

- (2) 二軸延伸されている容器胴部を有する熱可

塑性ポリエステル製容器の胴部壁の少なくとも外側表面を、火炎処理、コロナ放電処理、あるいはプラズマ処理に付し、次いで、前記処理面に、塩化ビニリデン重合体ラテックス、塩化ビニリデン共重合体ラテックス、ビニルアルコール重合体水溶液、ビニルアルコール共重合体水溶液、あるいはこれらの 2 種以上の混合液からなるコーティング剤を塗布するか、または前記ラテックスや水溶液等からなるコーティング剤の 2 種以上を重ねて塗布し、これを乾燥して被覆合成樹脂層を形成することを特徴とする熱可塑性ポリエステル製容器の処理方法。

- (3) 二軸延伸されている容器胴部を有する熱可塑性ポリエステル製容器の胴部壁の少なくとも外側表面に、エチレン・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル重合体、酢酸ビニル重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、イソシア

ネット系重合体、可溶性ナイロン、塩素化ポリオレフィンの中から選択される熱可塑性合成樹脂、またはユリア系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、それぞれの変性樹脂あるいはこれらの共重合体樹脂の中から選択される熱硬化性合成樹脂を組成成分中に含有するコーティング剤によりプライマー層を形成し、次いでこのプライマー層面に、塩化ビニリデン重合体ラテックス、塩化ビニリデン共重合体ラテックス、ビニルアルコール重合体水溶液、ビニルアルコール共重合体水溶液、あるいはこれらの2種以上の混合液からなるコーティング剤を塗布するか、または前記ラテックスや水溶液等からなるコーティング剤の2種以上を重ねて塗布し、これを乾燥して被覆合成樹脂層を形成することを特徴とする熱可塑性ポリエステル製容器の処理方法。

(3)

施し、第2の被覆合成樹脂層を形成することを特徴とする熱可塑性ポリエステル製容器の処理方法。

- (5) 二軸延伸されている容器胴部を有する熱可塑性ポリエステル製容器の胴部壁の少なくとも外側表面を、火炎処理、コロナ放電処理、あるいはプラズマ処理に付した後、前記処理面に、塩化ビニリデン重合体ラテックス、塩化ビニリデン共重合体ラテックス、ビニルアルコール重合体水溶液、ビニルアルコール共重合体水溶液、あるいはこれらの2種以上の混合液からなるコーティング剤を塗布するか、または前記ラテックスや水溶液等からなるコーティング剤の2種以上を重ねて塗布した後これを乾燥して被覆合成樹脂層を形成し、次いで、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、キノロン類、ジスルフィド類等の光増感剤と、硬質表面と透明性とを兼備する合成樹脂の形成

(5)

- (4) 二軸延伸されている容器胴部を有する熱可塑性ポリエステル製容器の胴部壁の少なくとも外側表面に、陰イオン系界面活性剤を合成樹脂に対して1.0～20重量%含有する塩化ビニリデン重合体ラテックス、塩化ビニリデン共重合体ラテックス、ビニルアルコール重合体水溶液、ビニルアルコール共重合体水溶液、あるいはこれらの2種以上の混合液からなるコーティング剤を塗布するか、または前記ラテックスや水溶液等からなるコーティング剤の2種以上を重ねて塗布した後これを乾燥して被覆合成樹脂層を形成し、次いで、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、キノロン類、ジスルフィド類等の光増感剤と、硬質表面と透明性とを兼備する合成樹脂層の形成成分とを含有しているコーティング剤を、前記被覆合成樹脂層面に塗布後、該塗布面に紫外線照射処理を

(4)

成分とを含有しているコーティング剤を、前記被覆合成樹脂層面に塗布後、該塗布面に紫外線照射処理を施し、第2の被覆合成樹脂層を形成することを特徴とする熱可塑性ポリエステル製容器の処理方法。

- (6) 二軸延伸されている容器胴部を有する熱可塑性ポリエステル製容器の胴部壁の少なくとも外側表面に、エチレン・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル重合体、酢酸ビニル重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、イソシアネート系重合体、可溶性ナイロン、塩素化ポリオレフィンの中から選択される熱可塑性合成樹脂、またはユリア系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、それぞれの変性樹脂あるいはこれらの共重合体樹脂の中から選択される熱硬化性合成樹脂を組成成分中に含有するコーティング剤によりプライマー層を形成し、次いでこのプライマ

(6)

一層面に、塩化ビニリデン重合体ラテックス、塩化ビニリデン共重合体ラテックス、ビニルアルコール重合体水溶液、ビニルアルコール共重合体水溶液、あるいはこれらの2種以上の混合液からなるコーティング剤を塗布するか、または前記ラテックスや水溶液等からなるコーティング剤の2種以上を重ねて塗布し、これを乾燥して被覆合成樹脂層を形成し、しかる後に、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、キノロン類、ジスルフィド類等の光増感剤と、硬質表面と透明性とを兼備する合成樹脂層の形成成分とを含有しているコーティング剤を、前記被覆合成樹脂層面に塗布後、該塗布面に紫外線照射処理を施し、第2の被覆合成樹脂層を形成することを特徴とする熱可塑性ポリエステル製容器の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は二軸延伸されている容器胴部を有す

(7)

料等の食料品用容器、医薬品用容器等として広範囲に利用されているが、食料品や医薬品等の内填物を長期間に亘つて安定した状態で保存させるうえでは、ガスバリアー性、特に酸素に対するガスバリアー性が十分でないばかりでなく、容器の表面硬度が低いために、運搬や内填物の充填作業中等に、容器同士の擦れ合いによる擦り傷が容器壁の外側表面に発生し易く、商品価値を低下させる等の欠点を有している。更に、ビールや炭酸清涼飲料水等の加圧性液体を内填させる容器の場合には、従来の加圧性液体内填用容器であるガラス壺や金属缶等と比較して、容器壁からの透過や合成樹脂中への溶解、吸収等に起因する炭酸ガスの損失量が多いという欠点が存する。

本発明は、特許請求の範囲第1番目～第3番目の構成とすることにより、酸素や炭酸ガスに対するガスバリアー性と水分不透過性との優れ

る熱可塑性ポリエステル製容器に、より優れたガスバリアー性、特に酸素や炭酸ガスに対するガスバリアー性と、高度の水分不透過性とを導入するための処理方法、及び前記ガスバリアー性と水分不透過性との加えて優れた表面硬度をも同時に導入するための処理方法に関するものであり、ガスバリアー性と水分不透過性に対して優れた性質を有する熱可塑性ポリエステル容器、及びガスバリアー性と水分不透過性に対する優れた性質に加えて優れた表面硬度をも兼備する熱可塑性ポリエステル容器を、容易、且つ確実に得る方法を提供するものである。

二軸延伸が施されている容器胴部、即ち二軸配向されている容器胴部を有する熱可塑性ポリエステル製容器は、無毒性であること、ガスバリアー性や水分不透過性が他の合成樹脂による成形品より優れていること、外観がガラス状を呈すること等により、化粧料用容器、液状調味

(8)

た性質を有する熱可塑性ポリエステル製容器を、また特許請求の範囲第4番目～第6番目の構成とすることにより、酸素や炭酸ガスに対するガスバリアー性と水分不透過性との優れた性質を有し、しかも表面硬度の高い熱可塑性ポリエステル製容器を得る方法を提供するものである。

以下、本発明の熱可塑性ポリエステル製容器の処理方法について、その構成を説明する。

本発明の熱可塑性ポリエステル製容器の処理方法において使用される容器は、ポリエチレンテレフタレートに代表される飽和ポリエステルを原料として成形されている容器で、普通、バリソンと呼称されている有底の筒状成形体を容器胴部成形用金型内で二軸延伸するか、あるいはバリソンを膨張させ得る加熱下にブロー成形し、前述のバリソンを5～6倍程度に膨張させることによつて得られるもので、二軸延伸によ

る二軸方向の配向が付されている容器胴部を有する熱可塑性ポリエステル製容器である。

特許請求の範囲第1, 2, 3番目の発明は、前述の熱可塑性ポリエステル製容器の胴部壁（即ち胴部側壁と底部壁^とからなる胴部壁）の外側表面、または内、外両側表面に、塩化ビニリデン重合体ラテックス、塩化ビニリデン共重合体ラテックス、ビニルアルコール重合体水溶液、ビニルアルコール共重合体水溶液、あるいはこれらの2種以上の混合液からなるコーティング剤を利用し、0.5～50 μm程度の厚さの被覆合成樹脂層を形成することにより、特に酸素や炭酸ガスに対するガスバリアー性と水分不透過性に対して優れた性質を有する熱可塑性ポリエステル製容器とするものである。

また、特許請求の範囲第4, 5, 6番目の発明は、前述の特許請求の範囲第1, 第2, 第3番目の発明をなしている被覆合成樹脂層を形成

(11)

いは前記被覆合成樹脂層の2種以上を積層させた状態の被覆合成樹脂層を、陰イオン系界面活性剤、例えば高級アルコール硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸アルカノールアミド硫酸エステル塩、多価アルコール脂肪酸エステル硫酸エステル塩、アルキルアリルスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、α・オレフィンスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩、脂肪酸アミドスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、リン酸エステル塩等を、合成樹脂に対して1.0～20重量%含有する~~※~~塩化ビニリデン重合体ラテックス、塩化ビニリデン共重合体ラテックス、ビニルアルコール重合体水溶液、ビニルアルコール共重合体水溶液、あるいはこれらの2種以上の混合液からなるコーティング剤を利用して形成するもので、前記コーティング剤を塗布す

(13)

する工程に続いて、前工程で得られた被覆合成樹脂層面に、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、キノン類、ジスルフィド類等の光増感剤と、硬質表面と透明性とを兼備する合成樹脂層の形成成分とを含有するコーティング剤を塗布し、次いでこの塗布面に紫外線照射処理を施し、厚さ1～100 μm程度の、高度の架橋構造が導入されている第2の被覆合成樹脂層を形成することにより、特に酸素や炭酸ガスに対するガスバリアー性と水分不透過性に対して優れた性質を有し、しかも高度の表面硬度をも具備する熱可塑性ポリエステル製容器を得るものである。

特許請求の範囲第1番目の発明は、塩化ビニリデン重合体、塩化ビニリデン共重合体、~~あるいはこれら2種以上の混合液からなる被覆合成樹脂層~~※~~またはビニルアルコール重合体、ビニルアルコール共重合体、あるいはこれらの2種以上の混合液からなる被覆合成樹脂層、ある~~

(12)

るか、または種類の相違する2種以上のコーティング剤を重ねて塗布し、次いでこれを乾燥することにより、処理に付された熱可塑性ポリエステル製容器と被覆合成樹脂層との間に強大な濡れ効果を有する被覆合成樹脂層を得るものである。

特許請求の範囲第2番目の発明は、塩化ビニリデン重合体、塩化ビニリデン共重合体、~~あるいはこれら2種以上の混合液からなる被覆合成樹脂層~~※~~またはビニルアルコール重合体、ビニルアルコール共重合体、あるいはこれらの2種以上の混合液からなる被覆合成樹脂層、ある~~いは前記被覆合成樹脂層の2種以上を積層させた状態の被覆合成樹脂層を形成するためのコーティング操作に先立つて、コーティング剤のコーティング面、即ち熱可塑性ポリエステル製容器の胴部壁の少なくとも外側表面を、火炎処理、コロナ放電処理、あるいはプラズマ処理等の接

(14)

脂性改良処理に付し、しかる後に、該処理面に塩化ビニリデン重合体ラテックス、塩化ビニリデン共重合体ラテックス、ビニルアルコール重合体水溶液、ビニルアルコール共重合体水溶液、あるいはこれらの2種以上の混合液からなるコーティング剤を塗布するか、または前記ラテックスや水溶液等からなるコーティング剤の2種以上を重ねて塗布し、これを乾燥することにより、処理に付された熱可塑性ポリエステル製容器に強力な接合力で積層されている被覆合成樹脂層を得るものである。

特許請求の範囲第3番目の発明は、塩化ビニリデン重合体、塩化ビニリデン共重合体、あるいはこれらの2種以上の混合物からなる被覆合成樹脂層、あるいはビニルアルコール重合体、ビニルアルコール共重合体、あるいはこれらの2種以上の混合物からなる被覆合成樹脂層、あるいは前記被覆合成樹脂層の2種以上を積層させ

(15)

尚、前述のプライマー層は、樹脂成分約10重量%前後のコーティング剤を塗布、乾燥することによつて形成するのが一般的である。

特許請求の範囲第4番目の発明は、前記特許請求の範囲第1番目の発明をなしている被覆合成樹脂層を形成した後、該被覆合成樹脂層面に前述の高度の架橋構造が導入されている第2の被覆合成樹脂層を形成するもので、処理に付された熱可塑性ポリエステル製容器と被覆合成樹脂層との間に強大な濡れ効果を具備する被覆合成樹脂層と、該被覆合成樹脂層に積層され、極めて高度の表面強度を発現する第2の被覆合成樹脂層とを得るものである。

特許請求の範囲第5番目の発明は、前記特許請求の範囲第2番目の発明をなしている被覆合成樹脂層を形成した後、該被覆合成樹脂層面に前述の高度の架橋構造が導入されている第2の被覆合成樹脂層を形成するもので、処理に付さ

(17)

れた状態の被覆合成樹脂層を形成するためのコーティング操作に先立つて、コーティング剤のコーティング面、即ち熱可塑性ポリエステル製容器の胴部壁の少なくとも外側表面に、予め、エチレン・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル重合体、酢酸ビニル重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、イソシアネート系重合体、可溶性ナイロン、塩素化ポリオレフィンの中から選択される熱可塑性合成樹脂、またはユリア系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、それぞれの変性樹脂あるいはこれらの共重合体樹脂の中から選択される熱硬化性合成樹脂を組成成分中に含有するコーティング剤によりプライマー層を形成しておくもので、前記特許請求の範囲第2番目の発明と同様に、処理に付された熱可塑性ポリエステル容器に強力な接合力で積層されている被覆合成樹脂層を形成するものである。

(16)

れた熱可塑性ポリエステル製容器に強力な接合力で積層されている被覆合成樹脂層と、該被覆合成樹脂層に積層され、極めて高度の表面強度を発現する第2の被覆合成樹脂層とを得るものである。

特許請求の範囲第6番目の発明は、前記特許請求の範囲第3番目の発明をなしている被覆合成樹脂層を形成した後、該被覆合成樹脂層面に前述の高度の架橋構造が導入されている第2の被覆合成樹脂層を形成するもので、特許請求の範囲第5番目の発明と同様に、処理に付された熱可塑性ポリエステル製容器に強力な接合力で積層されている被覆合成樹脂層と、該被覆合成樹脂層に積層され、極めて高度の表面強度を発現する第2の被覆合成樹脂層とを得るものである。

以上の通りの構成からなる本各発明の熱可塑性ポリエステル製容器の処理方法においては、

(18)

本発明の処理工程を適用する前に、前記処理工程が付される熱可塑性ポリエステル製容器の内部壁表面を予め脱脂処理に付し、均一な被覆合成樹脂層が得られるようにしておくことが好ましい。

また、本各発明における被覆合成樹脂層を形成する際の具体的なコーティング剤としては、塩化ビニリデン重合体ラテックス、塩化ビニリデン・塩化ビニル共重合体ラテックス、塩化ビニリデン・酢酸ビニル共重合体ラテックス、塩化ビニリデン・塩化ビニル・アクリロニトリル共重合体ラテックス、塩化ビニル・メタクリル酸メチル共重合体ラテックス、塩化ビニリデン・塩化ビニル・メタクリル酸エチル共重合体ラテックス、塩化ビニリデン・酢酸ビニル・アクリロニトリル共重合体ラテックス、塩化ビニリデン・酢酸ビニル・メタクリル酸メチル共重合体ラテックス、塩化ビニリデン・

(19)

して塗装、含浸等を行ない、第2工程で、分散粒子を融合させて均質な被覆合成樹脂層にするもので、特に、ゾル状態の分散系では容易に最密充填が得られる、すなわち、分散粒子ができるだけばらばらに懸濁し、接触点で多くの毛细管を作るものを利用するのが好ましい。また、ラテックス濃度が高い場合には、粒子の集合が生じ、粒子の充填が粗になるため、気泡の多い被覆合成樹脂層となり、本各発明で目的とされるガスバリアー性の向上が十分ではなくなるので、極端に高濃度のラテックスを使用することは避けるべきである。

更に、前記合成樹脂ラテックスからなるコーティング剤の場合でも、あるいは合成樹脂水溶液からなるコーティング剤の場合でも、被覆合成樹脂層を形成する際に使用するコーティング剤の濃度が大きくなりすぎると、肉厚の厚い被覆合成樹脂層が形成されるにも拘らず、該層の

(21)

酢酸ビニル・メタクリル酸エチル共重合体ラテックス、塩化ビニリデン・アクリロニトリル・メタクリル酸メチル共重合体ラテックス、塩化ビニリデン・アクリロニトリル・メタクリル酸エチル共重合体ラテックス、塩化ビニリデン・塩化ビニル・メタクリル酸メチル・メタクリル酸エチル共重合体ラテックス等の合成樹脂ラテックスや、ビニルアルコール水溶液、ビニルアルコール・酢酸ビニル共重合体水溶液、これらの混合水溶液等の水溶液が使用される。

特に、前記合成樹脂ラテックスの場合には、固形成分45重量%以上、表面張力38～52 dyne/cm、粘度6～80 cps、比重1.2～1.3、pH 1.8～3.0、固形成分の粒径0.06～0.20 μmの範囲内のものを使用するのが好ましい。

また、一般に分散粒子からの被覆合成樹脂層の形成は、第1工程で、分散系の流動性を利用

(20)

形成工程中のコーティング剤層の乾燥段階で、コーティング剤層の表面乾燥速度と内側の乾燥速度とが一致しないために、表面層と内側層との間で引張り合いが生じ、熱可塑性ポリエステル製容器と被覆合成樹脂層との間に顕微鏡的な隙間が随所に発生するため、これが付与されるガスバリアー性の効果を低減させてしまう原因となつていることが確認されている。また、被覆合成樹脂層の形成の際のコーティング剤の塗布後の乾燥工程において、乾燥速度が早すぎると、外気と接着する側のコーティング剤層表面が早急に膜化するため、コーティング剤層内部の水分が前記膜化部分を通して蒸発し、乾燥が行われる。このため、得られる被覆合成樹脂層は亀裂が生じるもので、同じく本各発明で目的とされるガスバリアー性の十分な向上が達成されなくなる。従つて、被覆合成樹脂層の形成の際の塗布層の乾燥は、通常、温度25～

(22)

120℃、特に好適には50～100℃、相対湿度40～80%、特に好適には50～70%、乾燥時間10秒～1時間、特に好適には1分～30分程度を利用するのが良い。

更に、特許請求の範囲第4～第6番目の発明における第2の被覆合成樹脂層の形成に使用される硬質表面と透明性とを兼備する合成樹脂層の形成成分としては、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、アセタール樹脂、前記各樹脂の変性樹脂、あるいはこれらのものの共重合樹脂等による合成樹脂層を形成する成分が利用される。この第2の被覆合成樹脂層を形成するためのコーティング剤は、前記合成樹脂層の形成成分中に、あるいは前記合成樹脂層の形成成分を、必要に応じて低粘度且つ高沸点のモノマー類やオリゴエステルアクリレート類又はシンナー等の溶媒で希釈し、塗装に適する粘

(23)

が、被覆合成樹脂層を有していない容器と比較して、1日当たりの酸素ガス透過量が60～20%程度に、また初期値2.7 volume及び4.0 volumeの各炭酸水充填による試験に基く炭酸ガス透過量が、炭酸水充填後24週間目で70～30%程度に、更に、同じく、初期値2.7 volume及び4.0 volumeの各炭酸水充填による試験に基く水分透過量が、炭酸水充填後12週間目で70～30%程度に抑えられている熱可塑性ポリエステル容器とすることが出来る。

また、特許請求の範囲第4～6番目の発明においては、特許請求の範囲第1～3番目の発明の場合よりも、酸素ガスや炭酸ガスに対するガスバリアー性、及び水分不透透性等の作用がより優れ、しかも、ステンレスウールで擦つたり、あるいは硬度3H～4H程度のシャープな鉛筆芯で擦過したりしても、何らの傷跡も生じない

(25)

度に調節したものの中に、若干量の光増感剤、例えばベンゾイン、ベンジル、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラケートン類、クロロチオキサントン、2・イソプロピルチオキサントン等を含有せしめたもので、更には必要に応じて、光重合促進剤たるアミン化合物類、連鎖移動剤たるメルカプタン類等が添加されていても良い。

また、前記第2の被覆合成樹脂層を形成するために、前記コーティング剤を塗布後、該塗布面に行う紫外線の照射処理は、通常200～450 nm程度の波長を有する高圧水銀ランプやメタルハライドランプ等によつて施されるものである。

本発明の熱可塑性ポリエステル製容器の処理方法は以上の通りの構成からなるもので、特許請求の範囲第1番目～第3番目の発明においては、形成される被覆合成樹脂層の厚みにもよる

(24)

ような高い硬度の外側表面を有する熱可塑性ポリエステル容器とすることが出来る。

更に、本発明の熱可塑性ポリエステル製容器の処理方法においては、被覆合成樹脂層を形成するためのコーティング剤として、濡れ効果を向上させるための陰イオン系界面活性剤が添加されているコーティング剤を使用するか、またはコーティング剤の塗布工程に先立つて、コーティング剤塗布面たる熱可塑性ポリエステル製容器の外側表面あるいは内、外側両表面を予め接着性改良処理するか、あるいは前記コーティング剤塗布面に接着剤層たるプライマー層を形成したりしているので、熱可塑性ポリエステル製容器壁面に均一な被覆合成樹脂層が形成され、取り扱い途中で被覆合成樹脂層と熱可塑性ポリエステル製容器との界面が簡単に剥離してしまうような不測の事態を生ずることのない安定した被覆合成樹脂層が得られるという作用、効果

(26)

を要する。

以下、本発明の熱可塑性ポリエステル製容器の処理方法について、その具体的な構成を実施例を以つて説明する。

実施例 1

有底円筒状のバリソンを二軸延伸ブロー成形用金型内で二軸延伸ブロー成形して得られた胴部が二軸延伸されているポリエチレンテレフタレート製の細頸の壺形状からなる容器に対して以下の処理を施した。

尚、前記ポリエチレンテレフタレート製の容器は以下の通りの構成のものである。

容器重量： 35g

満容量： 355cc

表面積： 265cm²

容器胴部肉厚平均： 0.65mm

全高： 120.5mm

前記ポリエチレンテレフタレート製の容器の

(27)

実施例 1 で使用したものと同一構成の胴部が二軸延伸されているポリエチレンテレフタレート製の細頸の壺形状からなる容器に対して以下の処理を施した。

先ず、前記ポリエチレンテレフタレート製の容器の外側表面に付着している油脂成分やゴミをダイフロンで取り除いた後、該容器の頸部を除く外側表面をガスバーナーによるフレーム処理し、次いで、実施例 1 で使用したのと同種の塩化ビニリデン重合体ラテックス中に前記容器の胴部を浸漬してから取り出し、以下実施例 1 における乾燥条件と同一の乾燥条件で乾燥し、容器の外側全表面にポリ塩化ビニリデン樹脂による被覆合成樹脂層を有するポリエチレンテレフタレート製の容器 [B] を得た。

実施例 3

実施例 1 で使用したものと同一構成の胴部が二軸延伸されているポリエチレンテレフタレ-

(29)

外側表面に付着している油脂成分やゴミをダイフロンで取り除いた後、該容器の胴部を、pH 2.5、比重 1.2 ~ 1.3 (20℃)、粘度 8 ~ 9 cps (20℃)、表面張力 38 dyne/cm、塩化ビニリデン成分 50 重量%の塩化ビニリデン重合体ラテックス 100 重量部にアルキル硫酸エステル塩系界面活性剤 7.5 重量部 (塩化ビニリデン成分 100 重量部に対して界面活性剤 15 重量部) を添加してある溶液中に浸漬した後、容器の外側全表面に前記ラテックス溶液が付着している容器を取り出し、50 秒間そのまま静置させ、次いで、相対湿度約 50%、温度約 60℃で 4 分間乾燥後、更に、相対湿度約 50%、温度約 80℃で 50 秒間後乾燥し、容器の外側全表面にポリ塩化ビニリデン樹脂による被覆合成樹脂層を有するポリエチレンテレフタレート製の容器 [A] を得た。

実施例 2

(28)

ト製の細頸の壺形状からなる容器に対して以下の処理を施した。

先ず、前記ポリエチレンテレフタレート製の容器の外側表面に付着している油脂成分やゴミをダイフロンで取り除いた後、該容器の頸部を除く胴部外側全表面に、エチレン・酢酸ビニル共重体の 10 重量%溶液を使用して平均厚み約 0.5 μm のプライマー層を形成した。

しかる後に、実施例 1 で使用したのと同種の塩化ビニリデン重合体ラテックス中に前記容器の胴部を浸漬してから取り出し、以下実施例 1 における乾燥条件と同一の乾燥条件で乾燥し、容器の外側全表面にポリ塩化ビニリデン樹脂による被覆合成樹脂層を有するポリエチレンテレフタレート製の容器 [C] を得た。

実施例 4

実施例 1 で使用したものと同一構成の胴部が二軸延伸されているポリエチレンテレフタレ-

(30)

ト製の細頸の壺形状からなる容器に対して以下の処理を施した。

先ず、前記ポリエチレンテレフタレート製の容器の外側表面に付着している油脂成分やゴミをダイフロンで取り除いた後、該容器の頸部を除く胴部外側全表面に、エチレン・酢酸ビニル共重合体の10重量%溶液を使用して平均厚み約0.5 μm のプライマー層を形成した。

しかる後に、前記実施例1で使用したのと同種の塩化ビニリデンラテックスに等量の水を添加した稀釈ラテックス溶液中に前記容器の胴部を浸漬してから取り出し、以下実施例1における乾燥条件と同一の乾燥条件で乾燥し、容器の外側全表面にポリ塩化ビニリデン樹脂による被覆合成樹脂層を有するポリエチレンテレフタレート製の容器〔D〕を得た。

実施例 5

前記実施例1で使用したものと同一構成の胴

(31)

部が二軸延伸されているポリエチレンテレフタレート製の細頸の壺形状からなる容器に対して、前記実施例4と同様の処理を順次施し、容器の頸部を除く胴部外側全表面にエチレン・酢酸ビニル共重合体による平均厚み約0.5 μm のプライマー層を形成した。

次いで、実施例1で使用したのと同じ塩化ビニリデンラテックス100重量部にポリ酢酸ビニル鹼化物（鹼化度99.0%以上、重合度1500以上）1.0重量部を添加した溶液中に前記容器の胴部を浸漬してから取り出し、以下実施例1における乾燥条件と同一の乾燥条件で乾燥し、容器の外側全表面に主成分がポリ塩化ビニリデン樹脂による被覆合成樹脂層を有するポリエチレンテレフタレート製の容器〔F〕を得た。

以上の各実施例で得られた被覆合成樹脂層を有するポリエチレンテレフタレート製容器の酸

(33)

部が二軸延伸されているポリエチレンテレフタレート製の細頸の壺形状からなる容器に対して、前記実施例4と同様の処理を順次施し、容器の頸部を除く胴部外側全表面にエチレン・酢酸ビニル共重合体による平均厚み約0.5 μm のプライマー層を形成した。

次いで、実施例1で使用したのと同種の塩化ビニリデンラテックス100重量部にポリ酢酸ビニル鹼化物（鹼化度99.0%以上、重合度1500以上）0.5重量部を添加した溶液中に前記容器の胴部を浸漬してから取り出し、以下実施例1における乾燥条件と同一の乾燥条件で乾燥し、容器の外側全表面に主成分がポリ塩化ビニリデン樹脂による被覆合成樹脂層を有するポリエチレンテレフタレート製の容器〔E〕を得た。

実施例 6

前記実施例1で使用したものと同一構成の胴

(32)

素ガスバリアー性、炭酸ガスバリアー性及び水分不透過性に対する試験結果を、各容器の被覆合成樹脂層の厚みと共に第1表及び第2表に示す。

尚、酸素透過量は、MOCON, OX-TRAN10/50で測定した結果であり、炭酸ガス損失率(%)は、容器中にカーボネーターで3.0 \pm 0.10 volumeに炭酸水を充填し、これを22 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$ の恒温室内に1晩静置させた後2.7 \pm 0.05 volumeに調整してから、40 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$ の恒温室内に所定日数静置させ、その後22 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$ の恒温室内に1晩静置した後、圧力ゲージで測定したvolume数に基いて算出した値であり、主として水分の透過に基く重量損失率(%)は、前記炭酸ガス損失率(%)の測定の場合と同様に炭酸水を充填し、所定日数経過後、重量損失を計量した結果である。

(34)

第 1 表

実施例	容 器	被 覆 層 の 厚 み (μm)	酸 素 透 過 量 (cc/day)	炭 酸 ガ ス 損 失 率 (%)			
				1 週 目	2 週 目	4 週 目	8 週 目
実施例 1	[A]	6.2	0.0 0 5 8	5.7 3	1 0.5 3	1 5.4 8	2 3.6 6
実施例 2	[B]	6.8	0.0 0 5 4	5.6 2	1 0.4 3	1 5.2 0	2 3.4 1
実施例 3	[C]	6.7	0.0 0 5 4	5.6 9	1 0.5 4	1 5.3 0	2 3.5 2
実施例 4	[D]	1.7	0.0 1 0 8	5.9 0	1 0.9 8	1 5.8 8	2 4.0 8
実施例 5	[E]	9.5	0.0 0 4 8	5.3 7	1 0.0 3	1 4.9 7	2 2.9 1
実施例 6	[F]	3 2.0	0.0 0 2 9	4.9 6	9.7 9	1 4.6 2	2 0.7 5
未 処 理 品			0.0 1 2 6	6.5 1	1 2.3 7	1 7.6 6	2 6.7 4

酸素透過量：温度 22.5℃、湿度 100% RH

(35)

第 2 表

実施例	容 器	炭 酸 水 充 填 容 器 の 重 量 損 失 率 (%)							
		1 週 目	2 週 目	4 週 目	8 週 目	1 2 週 目	1 6 週 目	2 0 週 目	2 4 週 目
実施例 1	[A]	0.0 7 6	0.1 1 8	0.2 3 0	0.4 3 1	0.6 3 5	0.7 9 8	0.9 6 2	1.1 3 2
実施例 2	[B]	0.0 7 3	0.1 0 8	0.2 1 5	0.4 1 0	0.6 1 2	0.7 7 4	0.9 3 0	1.0 9 8
実施例 3	[C]	0.0 7 3	0.1 1 0	0.2 1 8	0.4 1 6	0.6 1 9	0.7 8 3	0.9 4 1	1.1 1 0
実施例 4	[D]	0.0 8 0	0.1 2 5	0.2 9 5	0.5 8 9	0.8 4 7	1.1 0 1	1.3 2 5	1.5 6 4
実施例 5	[E]	0.0 8 6	0.1 1 3	0.2 1 9	0.3 8 8	0.5 5 7	0.7 3 1	0.8 6 6	1.0 1 1
実施例 6	[F]	0.0 6 9	0.0 7 3	0.1 3 7	0.2 3 7	0.3 4 3	0.4 5 0	0.5 3 0	0.6 2 6
未 処 理 品		0.1 1 2	0.1 7 9	0.3 5 1	0.6 2 6	0.8 9 9	1.1 8 5	1.4 1 9	1.6 5 3

特許出願人

株 式 会 社 吉 野 工 業 所

代 理 人

市 川 理 吉
(外 2 名)

(36)